

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-207884

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月11日

C 25 D. 3/10
5/26D 6919-4K
6919-4K

審査請求 有 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高耐食性の工業用硬質クロム層を直接的又は間接的に析出させる方法

⑯ 特 願 平2-270685

⑰ 出 願 平2(1990)10月11日

優先権主張 ⑱ 1989年10月11日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 3933896.7

㉑ 発 明 者 マルティン、ケール ドイツ連邦共和国、4040、ノイス、ニーベルンゲン-シュトラッセ、70

㉒ 出 願 人 エル・ペー・ヴェー ドイツ連邦共和国、4040、ノイス、1、ヘールター、ブツヘミー、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング シュシュトラッセ、1-3

㉓ 代 理 人 弁理士 田代 喬治
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

高耐食性の工業用硬質クロム層を直接的又は間接的に析出させる方法

2 特許請求の範囲

1. 金属からなる工作物の表面に、電流効率が最大2個の炭素原子及び最大6個のスルホン酸基を有する飽和脂肪族スルホン酸及び/又はその塩又はハロゲン誘導体を添加することにより最適化されたクロム酸及び硫酸イオンを含有する作業溶液から、厚さ少なくとも2 μm 及び DIN ISO 4518に基づく最低硬度 900 HV 0.1を有する耐食性の工業用クロム層を直接的又は間接的に析出させる方法において、析出の際に

選択した陰極電流密度に依存する下方の臨界パルス周波数 F_u と、

同じ電流密度で最適化された電流効率に依存する上方の臨界パルス周波数点 F_o との間の範囲内のパルス周波数のパルス化した直流

で作業し、この際作業電解液のために下方の臨界パルス周波数 F_u は、パルス周波数/電流密度曲線を測定技術的に取ることにより決定し、該曲線の下では最低硬度よりも小さい硬度を有する析出が、かつ該曲線の上では最低硬度よりも大きい光沢のある亀裂のない析出が行われ、作業電解液のための上方臨界パルス周波数点 F_o は、最適化した電流効率のための同じ電流密度で電流効率/パルス周波数曲線を測定技術的に、パルス周波数を増大すると光沢のある亀裂のない析出がますます亀裂のある析出に移行する上方の臨界パルス周波数点 F_o まで取ることにより決定し、かつ下方臨界パルス周波数 F_u と、上方臨界パルス周波数点 F_o との間の範囲内で、光沢のある、実際に亀裂のない析出が行われようように選択することを特徴とする、高耐食性の工業用硬質クロム層を直接的又は間接的に析出させる方法。

2. 10 ~ 1200 A/dm² の陰極電流密度範囲

内で作業する請求項1記載の方法。

3. 10～25%の陰極電流効率範囲内で作業する請求項1又は2記載の方法。
4. 500～5000Hzの範囲内のパルス周波数で作業する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。
5. 30～70%のパルス化した直流電流の衝撃係数で作業する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。
6. まず亀裂のない、光沢のある硬質クロム層を、次いで特に中断せずに、同じ電解液中で光沢のある、亀裂のある硬質クロム層を析出させる請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。
7. 電流密度、パルス周波数及び衝撃係数が変更可能である電流密度で作業する請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属からなる工作物の表面に、電

た操作条件の手段により、詳細にはまた付加的フッ素イオン又はフルオル錯体で構成することにより変化させることができると理解されるべきである。しかしながら、常に電流効率の記載の最適化が実施可能であるべきである、該最適化は実際にフッ素化合物を使用する場合にはフッ素化合物なしの電解液の場合におけるよりも強度に表すことはできない。有利には、本発明によればフッ素化合物なしの作業電解液で作業する。工業用硬質クロム層は、金属、特に鋼又はアルミニウム合金からなる工作物の工業用機械性のクロム化に役立つ。該クロムはたいていは素材に直接的に施される。しかし、該素材は前以て銅、銅合金、ニッケル、亜鉛、亜鉛合金からなる下層又は無電流で析出したニッケル／銅又はニッケル／ホウ素合金が施されていてもよい。通常の層厚さに関しても、工業用硬質クロム層は、専ら0.2～2μmの層範囲内で通用される装飾用の光沢クロムとは異なる。硬質クロム層はより厚い。実際には、工業用クロム化

流効率が最大2個の炭素原子及び最大6個のスルホン酸基を有する飽和脂肪族スルホン酸及び／又はその塩又はハロゲン誘導体を添加することにより最適化されたクロム酸及び硫酸イオンを含有する作業溶液から、厚さ少なくとも2μm及びDIN ISO 4516に基づく最低硬度900HV0.1を有する耐食性の工業用クロム層を直接的又は間接的に析出させる方法に関する。該スルホン酸は、電解液中で適当な出発物質の化学的又は電気化学的反応により形成されてもよい。工作物としては、鋼、アルミニウム又は銅からなるものが該当する。

〔従来の技術〕

前記添加物による電流効率の最適化に関しては、ドイツ連邦共和国特許第3402554号明細書が参照される。電流効率は陰極での理論的金属析出のに対する実際の金属析出の比を表す。該電流効率は前記原理的構成の方法においては添加物の塩により最適化される。作業電解液は外の点では異なったクロム化及び適合され

は2μmで始まる。しばしば、5～100μmの範囲にある。このような層は摩耗及び腐食保護として役立つ。特定の場合には、その厚さがミリメートル範囲に達する工業用硬質クロム層も施される。従って、種々の工作物を硬質クロム層により同様に加工することができる。

本発明が出发点とした公知手段（ドイツ連邦共和国特許第3402554号明細書の範囲内では、析出の際には直流で操作される。直流では、冒頭に記載した基本的構成もしくは前記のような変更構成の作業電解液から光沢のある硬質クロム被覆を析出させることができる。この場合には、しばしば、直流が5%未満の残留リプルを有するように留意される、それというのも高すぎる残留リプルの場合には程度の差こそあれ無光沢析出物が生じることがあり、その硬度は不利に減少するからである。公知の手段の範囲内で生じた硬質クロム層は、大きな亀裂密度で微細な亀裂を示し、該亀裂は従ってマイクロ亀裂である。その耐食性は満足されるが、し

かし改良の余地がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、冒頭に記載した方法を、硬質クロム層が更に改良され、しかも相変わらず可能な限り高い電流効率が達成されるように構成することであった。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題は、本発明により、析出の際に選択した陰極電流密度に依存する下方の臨界パルス周波数 F_u と、同じ電流密度で最適化された電流効率に依存する上方の臨界パルス周波数 F_o との間の範囲内のパルス周波数のパルス化した直流で作業し、この際作業電解液のために下方の臨界パルス周波数 F_u は、パルス周波数／電流密度曲線を測定技術的に取ることにより決定し、該曲線の下では最低硬度よりも小さい硬度を有する析出が、かつ該曲線の上では最低硬度よりも大きい光沢のある亀裂のない析出が行われ、作業電解液のための上方臨界パルス周波数点 F_o は、最適化した電流効率のための同じ電

流密度で電流効率／パルス周波数曲線を測定技術的に、パルス周波数を増大すると光沢のある亀裂のない析出がますます亀裂のある析出に移行する上方の臨界パルス周波数点 F_o まで取ることにより決定し、かつ下方臨界パルス周波数 F_u と、上方臨界パルス周波数点 F_o との間の範囲内で、光沢のある、実際に亀裂のない析出が行われよう選択することにより解決される。パルス周波数／電流密度曲線の下では、硬質クロム化目的のために低すぎる硬度に基づき殆ど使用不能の析出が行われる。該析出は一般に無光沢でありかつ光沢のある析出よりも粗い。該析出はしばしばまた亀裂がありかつマイクロ亀裂を有する。衝撃係数は電解液内の工作物の全処理時間に対するパルス時間の和である。これはパーセントで示される。実際に亀裂のないとは、亀裂の数が公知の光沢のある硬質クロム析出における亀裂の数に比較して著しく小さく、かつ亀裂が析出の現象を腐食技術的に実際にもはや影響しないことを表す。本発明の有利な

実施態様によれば、前記の基礎的技術思想の範囲内で、直流で作業する公知手段の範囲内におけると同様に $10 \sim 12000 \text{ A/dm}^2$ の陰極電流範囲内で作業するが、但し本発明によればパルス化した直流の電流の算術平均を意味する。本発明の範囲内では、陰極電流効率はたいてい $10 \sim 25\%$ の範囲内にある。本発明によれば、硬質クロム析出は多層で、詳細に言及すれば、まず亀裂のない硬質クロム層、その上に、中断なく、同じ作業電解液から光沢のある亀裂のある硬質クロム層を析出させることができる。この第2の微細亀裂～マイクロ亀裂の層を生じるために、単にパラメータを、前記の基本思想及びそれから生じる範囲が下方臨界パルス周波数 F_u と上方臨界パルス周波数点 F_o との間から外れるように選択するだけでよい。この選択を行うため、及び更に所定の作業電解液のためのパルス周波数／電流密度曲線を取るために、本発明では、電流密度、パルス周波数及び衝撃係数が変更可能である電極で作業することを推奨

する。勿論、本発明の範囲内で種々のパルス形で操作することができる。

原則的には、硬質クロム析出においてパルス化した直流で作業することは公知である(T. Pearson, J.D. Dennis "Effect of pulsed current on the electrodeposited chromium", バリで1988年10月4-7日に行われた第12回表面仕上げの世界会議の講演参照)。この場合にも、程度の差こそあれ光沢のある、実際に亀裂のない析出層が得られた。しかしながら、公知手段の範囲内では程度の差こそあれ光沢のある、実際に亀裂のない析出層を得るためには $16 \sim 500 \text{ Hz}$ の範囲内の極めて低いパルス周波数で作業され、再現性は保証されない。本発明の技術思想に基づき作業すると、パルス周波数はたいてい $500 \sim 5000 \text{ Hz}$ の範囲内にある。衝撃係数はたいてい $30 \sim 70\%$ の範囲内にある。

〔発明の効果〕

達成される利点は、通常の硬質クロム層で光

沢がありかつ実際に亀裂がなく、かつ同時に比較的に高い陰極電流効率で析出される、冒頭に定義した硬質クロム層を本発明に基づき再現可能に製造することができることにある。特別の利点は、付加的に微細亀裂～マイクロ亀裂の被覆クロム化でありかつしばしば良好な平滑特性の理由から所望される硬質クロム層を施すことができるという事実にある。この場合、亀裂網状組織はオイルポケットと同様に作用する。

パルス化した直流を累積した陽極作用するパルス電流成分を産性しても、そのパルス周波数が極めて小さくかつその電流密度が大きすぎない限り、結果は全く変化しない。

本発明は、冒頭に定義した基本的構成の作業電解液から光沢のある、実際に亀裂のない、高耐食性の硬質クロム層を析出させるために冒頭に定義した基本的構成の作業電解液から3つの前提条件：

a) パルス周波数は、クロム化工程のために選択した陰極電流密度が大きい程に、高くある

上では、最低硬度よりも大きい硬度を有する亀裂のない、光沢のある硬質クロム析出層が得られる。従って、該曲線は電流密度に依存して下方の臨界パルス周波数 F_u を示す。パラメータとして、該曲線に衝撃係数 E が現れる。別の衝撃係数は、第1図に点線で示された曲線群を生じる。 t_1 で理想的長方形の電流パルスの継続期間及び t_2 で電流パルスの継続期間を表す場合には、パルス周波数に関して $F = 1 / (t_1 + t_2)$ が当てはまる。衝撃係数は、パーセントで $E = 100 \cdot t_1 / (t_1 + t_2)$ で定義される。勿論、パルス周波数/電流密度曲線は、電流密度に対する臨界パルス周波数の明らかな依存性が生じるまでプロットする。

第2図には、特殊な析出課題のために、同じ電解液、選択された電流密度 I 、並びに第1図で採用した図示の曲線の同じ衝撃係数 E に関して電流密度/パルス周波数曲線を定量的に示した、この場合電流密度は、図示されているように、最大2個の炭素原子及び最大6個のスルホ

べきである。

b) しかしながら、パルス周波数は最適化された電流効率に関して高すぎるべきでない。

c) 衝撃係数は直流作動から十分に離れて選択すべきである。

を満足すべきである。

本発明はa)～b)に対して明らかな基準を提供する。c)に基づく相応する衝撃係数は困難なく実験により確かめることができる。

「実施例その1」

以下に図面に示したグラフ及び実施例につき本発明を詳細に説明する。

第1図には、特殊な本発明に基づき構成された作業電解液のためにパルス周波数電流密度曲線が定量的に示されている。縦座標軸には、パルス周波数を取り、横座標軸には算術的平均として電流密度を取った。電流密度と共に上昇する図示の曲線の下で、最低硬度よりも小さい硬度を有する無光沢の、亀裂のある又は亀裂のない形の硬質クロム析出層が得られる。該曲線の

ン酸基を有する少なくとも1種の飽和脂肪族スルホン酸の添加及び/又はその塩又はハロゲン誘導体の添加により最適化した。縦座標軸は電流密度を示し、横座標軸にはパルス周波数を取った。最適化した電流密度の曲線で上方の臨界パルス周波数点 F_u が認識される。この点 F_u の後方では、曲線は、この点の向こう側では益々亀裂のある析出層が得られることを示すために、1点鎖線で延びている。別の選択した電流密度及び別の衝撃係数は、別の曲線を生じる。そのように、第2図に鎖線で図示されているように、曲線群が生じる。

常に F_u と F_o の範囲内で衝撃係数は、最低硬度よりも大きな硬度を有する通常の厚さの光沢のある、実際に亀裂のない硬質クロム層が生じるように選択することができる。経験から、 F_u と F_o の範囲は、硬質クロム被覆を出来る限り小さく保持すれば、拡大することができる判明した。換言すれば、亀裂のない析出の可能性は常に、大きすぎない層厚さで作業すれば特

に良好になる。極めて低い陰極電流密度、例えば $10 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ で作業すれば、しかも高光沢の亀裂のないクロム被覆が達成され、該被覆は装飾用光沢クロムとしても極めて好適である。

[実施例その2]

鋼からなる工作物の表面に硬質クロム層を析出させるための電解液は、以下のように構成した：

CrO₃としてのクロム酸 300g/l

硫酸 1.3%(CrO₃含量に対して)

フルオロオクタンスルホン酸アンモニウム 10mg/l(架橋剤として)

陽極 PbSn、又は白金化したチタンもしくは白金化したPb合金化したチタン

白金化した陽極を使用する場合には、電解液に付加的に炭酸鉛1g/lを添加した。該電解液

より大きい硬度を有する光沢のある外見に移行する、電流密度に依存する臨界パルス周波数 F_u を測定した。全ての実験で、電解液温度は55℃で保持した。硬質クロム被覆の析出した層厚さはそれぞれ約25 μm であった。

この場合、無光沢から光沢のある外見への移行範囲は流動的であり、まして実際の局所的陰極電流密度は工作物の形状に基づき不可避的に変化すると思われるべきである。従って、決定すべき臨界パルス周波数 F_u は、この移行範囲内の平均値である。この場合、硬質クロム析出の本発明に基づく光沢のある領域のためには同時に光学顕微鏡で亀裂状態(亀裂あり又は亀裂なし)を検査した。

第1図は、そのようにして記録したパルス周波数/電流密度曲線を概略的に示す。

特別に実施すべき硬質クロム化するためには、工作表面に相応して算術的平均陰極電流密度50 A/dm^2 を選択した。更に、第1図から50%の衝撃係数のためには下方臨界周波数 $F_u = 10$

はこの組成で析出の直流操作で16%の陰極電流効率を示した。該陰極電流効率は、1個の炭素原子及び1個のスルホン酸基を有する飽和脂肪族スルホン酸3.2g/lを添加することにより、27%に最適化することができた。両者の場合には、陰極電流密度は50 A/dm^2 でありかつ電解液温度は55℃であった。

その後、パルス化した直流電流での析出に切り換え、かつ種々の衝撃係数のために一定のなお後で説明するパルス周波数/電流密度曲線をプロットした。詳細には、以下のように実施した。

材料C45鋼からなる直径7mmのピストン棒(表面粗さ $R_z < 1.5 \mu\text{m}$ に微細研磨及びブラッシング処理した)に、予め通常の電気技術的規則に基づき浄化しかつ脱脂した後に、硬質クロムを析出させた。その際、パルスの所定の衝撃係数 E でその部度設定調節した平均化した陰極電流密度に依存して、析出が900HV0.1よりも小さい硬度を有する無光沢外見から900HV0

00であることが明らかである。

この選択した陰極電流密度のためには、電流効率/パルス周波数曲線は、少なくとも硬質クロム化が実際に更に光沢をもって900HV0.1の硬度で析出するが、但し再び亀裂を有するようになる上方臨界パルス周波数点 F_o まで記録した。電流効率及び/又は衝撃係数を変更することにより、その部度上方の臨界パルス周波数点を有する曲線群が得られる。

この電流効率/パルス周波数曲線群は、第2図に概略的に示されている。詳細には、この曲線群を調査するために以下のように実施した：

析出はピストン棒に第1図におけると同様に約25 μm の層厚さで行った。この場合、陰極での理論的金属析出に対する実際の金属析出の比として%での陰極電流効率の調査は、析出したクロム量の計量及びそのために使用したアンペア分を測定することにより行った。ファラデーに基づく析出等量に関する計算は、当業者にとっては周知事項である。

上方のパルス周波数点 F_0 で開始する亀裂状態の光学顕微鏡的確認は困難をもたらすことがある。確実な証言は塩噴霧試験での耐食性調査 (DIN50021-SS, ASTM B 117-72又はISO 3768-1976) によって得られた。即ち、当業者にとっては、直流で析出させた厚さ約 $2.5 \mu\text{m}$ の硬質クロム被覆は、該被覆が光沢がありかつ亀裂を有するが又はマイクロ亀裂を有する場合には、塩噴霧試験では100h未満の安定性が達成されるにすぎないということは周知である。ところでパルス条件下では噴霧試験において明らかに高い耐用時間が生じる、例えばこのことはこのような被覆の実際の亀裂不在性のための証明である。

表1は、衝撃係数50%及び電解液温度55℃で平均陰極電流密度 50 A/dm^2 を有する上記実施例に関する。これは光沢のある、実際に亀裂のない、ひいては高耐食性の硬質クロム化を表すものである。

表1は、下方臨界パルス周波数 $F_0 = 100$

波数の設定調整は、光沢のあるかつ実際に亀裂のない下地層の上に光沢のある、亀裂のあるカパー層を可能な限り電流の中断を行うことなく析出させるために利用することができる。従って、このようにして改良された平滑特性を有する二重硬質クロム層を製造することができる。衝撃係数 $E = 100\%$ が生じる場合、このことはカパー層の析出が直流で行われることを意味する。

陰極電流効率を最適化するために配合されるアルキルスルホン酸の添加は、パルス化した直流での析出の際に、作業条件が下方の臨界パルス周波数 F_0 の上の作業条件を維持する限り、更に高い程度で光沢改良作用する。この添加が不足すると、低すぎる陰極電流効率とは別に、また硬質クロム被覆の低下した光沢により認めることができる。

記述の二重層の製造において、電流及び時間に依存する、層厚さのアナログ的、自由プログラム可能な測定を介して、パルス化した直流の

0 Hzと上方臨界パルス周波数 $F_0 = 4000 \text{ Hz}$ との範囲内のあらゆるパルス周波数の関しては、記載のパルス範囲内の記載の電流密度では衝撃係数は、所望の硬度の光沢のある、実際に亀裂のないかつ高耐食性硬質クロム析出が生じるように低く選択することができるという規則が当てはまることを示す。

それに対して、表2は、それにもかかわらず記載のパルス周波数範囲内で衝撃係数をあまりにも大きく選択すれば、過かに劣った耐食性を有する亀裂のある硬質クロム層が生じることを示す。更に、表1から、亀裂のある被覆は、記載のパルス周波数範囲外にあるパルス周波数で作業する際にも得られることが明らかである。

該実験を、例えば 40 A/dm^2 又は 60 A/dm^2 のような別の電流密度で繰り返した。前記規則が確認された。前記法則は、別の組成の電解液で実験した際も確認された。既に述べたように、光沢のある、しかし亀裂のある析出を生じる、高すぎる衝撃係数及び/又は高すぎるパルス周

パルス周波数及び/又は衝撃係数を自由に選択可能な制御速度で自動化して、後続の析出過程で亀裂のない析出の代わりに亀裂のある析出が生じるような高さの5000 Hz又はそれ以上までのパルス周波数及び/又は100%の高い衝撃係数に移行させることも本発明の範囲内に包含される。この場合、クロム化の終了後に、パルス周波数及び/又は衝撃係数に関する初期値は自動的に次のクロム化サイクルの調整のために再び自動的に制御される。

表	パルス周波数 Hz	衝撃係数 %	平均陰極 電流密度 A/dm ²	陰極電流 効率 %	外 見	硬 度 HV 0.1	亀裂状態	塩噴霧試験 DIN 50021-SS ASTM B117-73 ISO 3768-1976
1	250	50	50	18.8	無光沢	<900	亀裂あり	<100h
	500	50	50	19.5	無光沢	<900	亀裂あり	<100h
	1000	50	50	13.6	無光沢/光沢		移行範囲(Pu)	
	2000	50	50	18.7	光沢	>900	亀裂なし	>1000h
	3000	50	50	20.9	光沢	>900	亀裂なし	>1000h
	4000	50	50	22.6	光沢	>900	移行範囲(Po)	
	5000	50	50	23.7	光沢	>900	亀裂あり	<100h
	1000	80	50	22.6	光沢	>900	亀裂あり	<100h
	2000	80	50	24.1	光沢	>900	亀裂あり	<100h
	3000	80	50	25.4	光沢	>900	亀裂あり	<100h
2	4000	80	50	25.8	光沢	>900	亀裂あり	<100h
	5000	80	50	26.3	光沢	>900	亀裂あり	<100h

4 図面の簡単な説明

第1図は電流密度に依存する臨界パルス周波数の曲線を示す図及び第2図はパルス周波数に依存する最適化された電流効率の曲線を示す図である。

代理人 弁理士 田 代 滋 治

図面の添書(内容に変更なし)

Fig.1

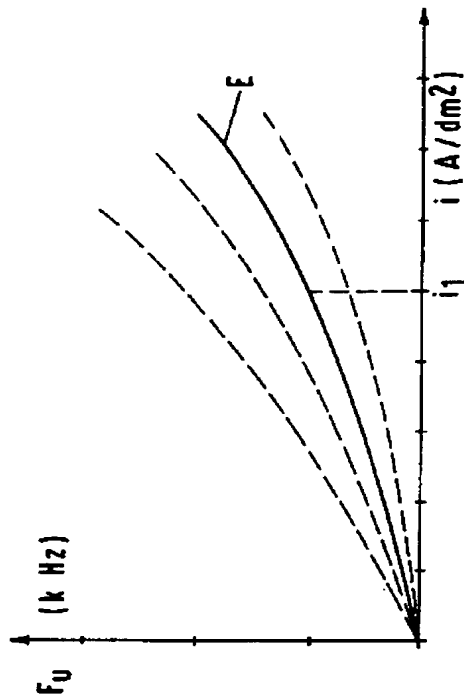
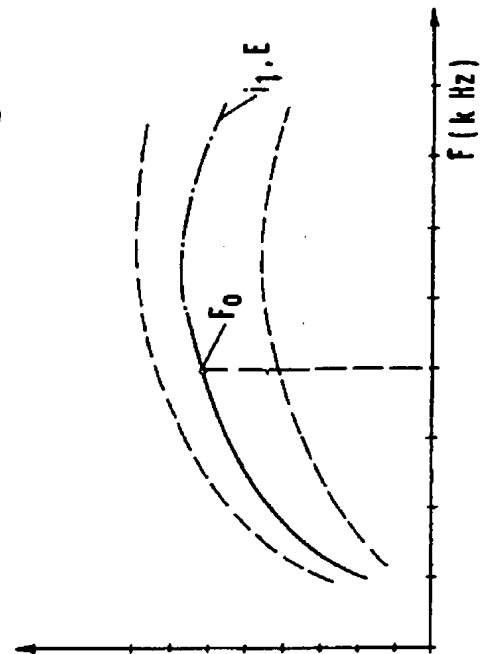


Fig.2



第1頁の続き

②発 明 者

ヴォルフガング、クラ
ウベルク

ドイツ連邦共和国、4040、ノイス、マリーエン ブルガ
ー-シュトラッセ、17

③発 明 者

エリーザベト、ビーリ
ング、ゲボーレン、ビ
ーツアツク

ドイツ連邦共和国、4040、ノイス、ボックホルト-シュト
ラーセ、22

手続補正書 (方式)

平成3年 2月 8日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平 2-270685 号

2. 発明の名称

高耐食性の工業用硬質クロム層を直接的又は間接的に
析出させる方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エル・ペー・ヴェー・ヘミー、ゲゼルシャフト、
ミット・ベシュレンクテル、ハフツング

4. 代 理 人 〒103

住 所 東京都中央区八重洲1丁目9番9号
東京建物ビル (電話3271-8506 代表)

氏 名 (6171) 井理士 田代 丞 治

5. 補正命令の日付

平成3年 1月22日 (発送日)

6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

別紙の通り

(図 面 1通

図面の浄書、内容に変更なし)

3. 2. 8